

Polyacetylenverbindungen, 232¹⁾

Weitere Inhaltsstoffe der Gattung *Dendranthema*

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 28. August 1974

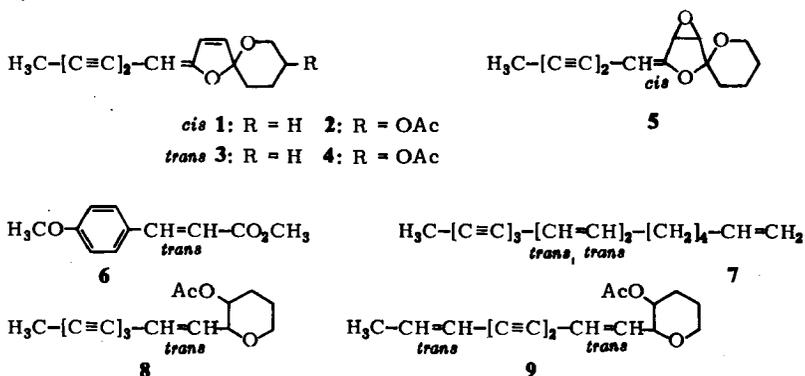
Die auch als Sektion von *Chrysanthemum* geführte Gattung *Dendranthema* ist durch das Vorkommen von 6-Ring-enolätherpolyinen charakterisiert. Drei neue Verbindungen werden in ihrer Konstitution geklärt (10–12).

Polyacetylenic Compounds, 232¹⁾

Further Constituents of the Genus *Dendranthema*

The genus *Dendranthema*, also listed as a section of *Chrysanthemum*, is characterized by the occurrence of 6-ring-enol ether polyynes. The structure of three new compounds has been elucidated (10–12).

Die große Gattung *Chrysanthemum* (Fam. *Compositae*, Tribus *Anthemideae*) wird neuerdings meistens in verschiedene Gattungen aufgeteilt. Eine dieser neuen Gattungen ist *Dendranthema*. Wir haben bereits einige Vertreter dieser Gruppe untersucht und festgestellt, daß hier 6-Ring-enolätherpolyine vom Typ 1–5 charakteristisch sind²⁾:

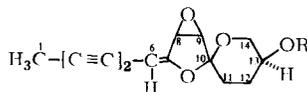


Die Wurzeln von *Dendranthema maximowiczii* (Kort.) Tzvel. enthalten ebenfalls 1, 2 und 5 sowie *p*-Methoxyzimtsäure-methylester (6). Aus den oberirdischen Teilen isoliert man ebenfalls 1, 5 und 6 sowie Centaur X₃ (7)²⁾ und die ebenfalls bereits bekannten Acetate 8²⁾ und 9²⁾.

¹⁾ 231. Mitteil.: F. Bohlmann und A. Suwita, Chem. Ber. 108, 515 (1975).

²⁾ F. Bohlmann, T. Burkhardt und Ch. Zdero, Naturally Occuring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.

Daneben isoliert man eine weitere Verbindung mit den typischen UV-Spektren eines Diin-enoläthers, die jedoch nicht völlig rein erhalten werden konnte. Das Massen-, NMR- und IR-Spektrum lassen aber erkennen, daß ein Spiroketalenol-ätherpolyin-Epoxid vorliegen muß, das zusätzlich noch eine OH-Gruppe enthält. Wir haben daher zur Reinigung der Substanz mit Acetanhydrid in Gegenwart der *Steglich*-Base³⁾ verestert. Das Acetat wird so kristallisiert erhalten. Das NMR-Spektrum in Hexadeuteriobenzol ist nur vereinbar mit der Struktur **11**, so daß es sich bei dem Alkohol um **10** handeln muß. **11** kommt in kleinerer Menge ebenfalls in den Wurzeln vor.

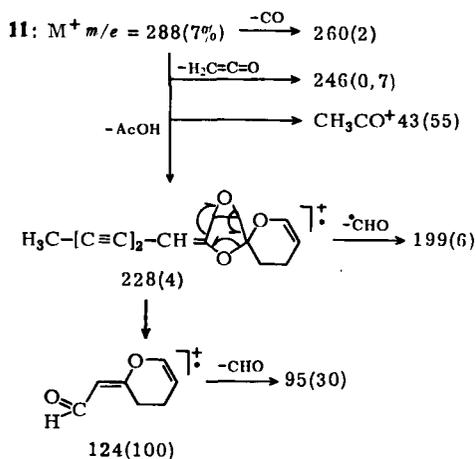


10: R = H **11**: R = Ac

NMR-Signale von **10** und **11** (τ -Werte, TMS als innerer Standard)

	10 (CDCl ₃)	11 (CCl ₄)	C ₆ D ₆
1-H	d 8.04	d 8.01	d 8.50
6-H	s(br) 4.93	s(br) 4.91	s(br) 4.86
8-H	d 5.81	d 5.79	dd 6.05
9-H	d 6.33	d 6.30	d 6.70
11,12 -H	m 7.9–8.2	m 7.8–8.2	m 8–8.4
13a-H	m 6.1	m 5.2	dddd 5.30
14a-H			dd 6.49
	m 6.2–6.6	m 6.1–6.5	
14e-H			ddd 6.28
OAc		s 8.01	s 8.38

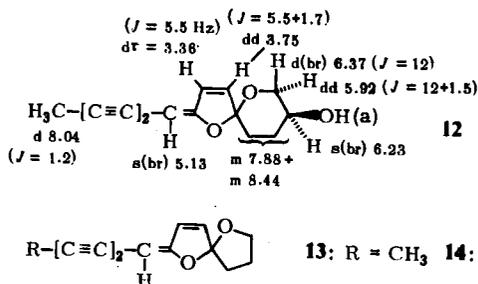
$J_{1,6} = 1$ Hz; $J_{6,8} = 0.4$; $J_{8,9} = 2.5$; $J_{12e,14e} = 1$; $J_{12a,13a} = J_{13a,14a} = 11.0$; $J_{12e,13a} = 4.5$; $J_{14e,14a} = 10.5$; $J_{13a,14e} = 5$.



³⁾ W. Steglich und G. Höfle, *Angew. Chem.* **81**, 1001 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 981 (1969).

Auch das Massenspektrum von **11** ist gut mit der Struktur vereinbar. Die Bildung des Basis-Peaks dürfte analog der bei anderen Epoxiden dieses Typs erfolgen⁴⁾. Bemerkenswert ist, daß die O-Funktion an C-13 im Gegensatz zu der bei **2**⁵⁾ und **4**⁵⁾ äquatorial steht.

Die Wurzeln von *Dendranthema nactongense* (Nakai) Tzvel. enthalten ebenfalls **1–4** sowie ein weiteres Enolätherpolyin, bei dem es sich nach dem IR-Spektrum um einen Alkohol handelt. Alle Daten sind nur vereinbar mit der Struktur **12**. Entsprechend ist das Verseifungsprodukt von **2** mit dem Naturstoff identisch. **12** möchten wir Dendranthemol nennen:



In kleiner Menge enthalten die Wurzeln auch die 5-Ring-enoläther **13** und **14**²⁾.

Zusammenfassend zeigt sich durch diese Untersuchung, daß die *Dendranthema*-Gruppe vor allem 6-Ring-enolätherpolyine enthalten, so daß sie sich deutlich von der *Leucanthemum*- und anderen Gruppen abgrenzt.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *ERP-Sondervermögen* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

UV: Beckman DK 1, Äther; IR: Beckman IR 9, CCl₄; NMR: Varian XL 100 (τ -Werte, TMS als innerer Standard); MS: Varian MAT 711 (Direkteinlaß, 70 eV). Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Äther/Petroläther (30–60°C) (=Ä/PÄ) (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte nach Abtrennung von gesättigten Kohlenwasserstoffen durch Digerieren mit Methanol zunächst grob durch Säulenchromatographie an Al₂O₃ (Akt.-St. II, schwach sauer) und trennte die einzelnen Fraktionen weiter durch DC (SiO₂ PF 254). Als Laufmittel dienten Ä/PÄ-Gemische.

Dendranthema maximowiczii (Kort.) Tzvel.: 250 g Wurzeln lieferten 150 mg **1**, 20 mg **2**, 2 mg **5**, 18 mg **6**, 5 mg **10** und ca. 2 mg **11**. 1.5 kg oberirdische Teile ergaben 2 mg **1**, 3 mg **5**, 10 mg **6**, 15 mg **7**, 8 mg **8**, 6 mg **9**, 5 mg **10**.

8,9-Epoxy-8,9-dihydro-13-epidendranthemol (**10**): Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl. – UV: λ_{\max} = 292, 277, 263 nm. – IR: OH 3600; C≡C 2140; C=C–OR 1650 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 246.088 (10%) (ber. für C₁₄H₁₄O₄ 246.089).

⁴⁾ F. Bohlmann und H. Bethke, Chem. Ber. **104**, 11 (1971).

⁵⁾ F. Bohlmann und K. M. Rode, Chem. Ber. **99**, 2416 (1966).

5 mg **10** in 0.1 ml absol. Pyridin versetzte man mit 20 mg 4-Pyrrolidinopyridin und 0.1 ml Acetanhydrid. Nach 2 h Stehenlassen bei 23°C nahm man in Äther auf und wusch mehrfach mit Wasser. Den Eindampfrückstand reinigte man durch DC (Ä/PÄ 1:1) und erhielt 4 mg **11**.

8,9-Epoxy-8,9-dihydro-13-epidendranthemenol-acetat (**11**): Farblose Kristalle aus PÄ, Schmp. 114–115°C. — UV: $\lambda_{\max} = 292, 277, 263 \text{ nm}$ ($\epsilon = 13200, 15700, 12000$). — IR: C=C 2140; OAc 1745, 1238; C=C–OR 1653 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e = 288.100$ (7%) (ber. für $C_{16}H_{16}O_5$ 288.100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{\begin{array}{cccc} 589 & 578 & 546 & 436 \text{ nm} \\ -37.5 & -39 & -42 & -47^{\circ} \end{array}}{\quad} \quad (c = 0.32, \text{CHCl}_3)$$

Dendranthema nactongense (Nakai) Tzvel.: 1.4 kg Wurzeln ergaben 60 mg **1**, 10 mg **2**, 25 mg **3**, 5 mg **4**, 5 mg **12** und 5 mg **13** und **14**.

Dendranthemenol (**12**): Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 53°C. — UV: $\lambda_{\max} = 317 \text{ nm}$ ($\epsilon = 19000$). — IR: OH 3600; C=C 2140 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e = 230.0957$ (27%) (ber. für $C_{14}H_{14}O_3$ 230.0943).

10 mg **2**²⁾ in 1 ml Methanol erwärmte man 30 min mit 100 mg KOH in 0.5 ml Wasser auf 65°C. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und erhielt nach Eindampfen und DC (Ä/PÄ 1:1) 7 mg **12**, identisch nach UV-, IR- und NMR-Spektrum sowie nach Misch-Schmp. mit natürlichem **12**.

[342/74]